

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-81802

(P2017-81802A)

(43) 公開日 平成29年5月18日(2017.5.18)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 4 B 35/52	(2006.01)	C O 4 B 35/52	3 O 1 B	4 G 1 4 6
C O 1 B 32/26	(2017.01)	C O 1 B 31/06	A	
B O 1 J 3/04	(2006.01)	B O 1 J 3/04	A	
B O 1 J 3/06	(2006.01)	B O 1 J 3/06	Q	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-214098 (P2015-214098)	(71) 出願人	000002130
(22) 出願日	平成27年10月30日 (2015.10.30)		住友電気工業株式会社
(11) 特許番号	特許第6112177号 (P6112177)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(45) 特許公報発行日	平成29年4月12日 (2017.4.12)	(74) 代理人	110001195
			特許業務法人深見特許事務所
		(72) 発明者	石田 雄
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社 伊丹製作所内
		(72) 発明者	佐藤 武
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社 伊丹製作所内
		(72) 発明者	角谷 均
			兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
			電気工業株式会社 伊丹製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合多結晶体およびその製造方法

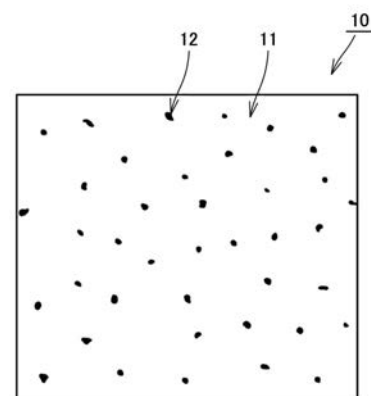
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ダイヤモンド焼結体における耐欠損性が向上した複合多結晶体の提供。

【解決手段】複数のダイヤモンド粒子を含む多結晶ダイヤモンド相11と、非ダイヤモンド炭素により構成されている非ダイヤモンド相12と、を含み、非ダイヤモンド相12は、多結晶ダイヤモンド相11中に分散していて、非ダイヤモンド相11の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下、好ましくは100nm以下である複合多結晶体10。

【選択図】図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のダイヤモンド粒子を含む多結晶ダイヤモンド相と、
非ダイヤモンド炭素により構成されている非ダイヤモンド相と、を含み、
前記非ダイヤモンド相は、前記多結晶ダイヤモンド相中に分散しており、
前記非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下である、複合多結晶。

【請求項 2】

前記非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、100nm以下である、請求項 1 に記載の複合多結晶。

10

【請求項 3】

前記ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載の複合多結晶。

【請求項 4】

ヌーブ硬度が50GPa以上である、請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の複合多結晶。

【請求項 5】

非ダイヤモンド炭素を準備する工程と、

圧力を P [GPa]、温度を T [] とするとき、下記式 (I) ～ (IV) :

$$P = 0.0067T + 1 \quad \dots (I)$$

20

$$P = 0.0035T - 0.3462 \quad \dots (II)$$

$$0 \leq T \leq 2700 \quad \dots (III)$$

$$0 \leq P \leq 13 \quad \dots (IV)$$

をすべて満たす条件の下で、前記非ダイヤモンド炭素を、焼結圧力まで加圧すると共に、焼結温度まで加熱する工程と、

前記焼結圧力は、9GPa以上13GPa以下であり、前記焼結温度は、1800以上2700以下であり、さらに、

前記非ダイヤモンド炭素を、前記焼結圧力および前記焼結温度で保持することにより、前記非ダイヤモンド炭素の一部を多結晶ダイヤモンドに変換すると共に、前記非ダイヤモンド炭素および前記多結晶ダイヤモンドを焼結し、複合多結晶を製造する工程と、を備える、複合多結晶の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合多結晶およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特開2003-292397号公報(特許文献1)および国際公開第2009/099130号(特許文献2)には、焼結助剤および触媒等の添加を伴わずに、グラファイトを多結晶ダイヤモンドに直接変換することにより製造された多結晶ダイヤモンドが開示されている。

40

【0003】

また特開平9-142933号公報(特許文献3)および特開2005-239472号公報(特許文献4)には、多結晶ダイヤモンドと、金属炭化物、金属酸化物等の成分とを含む、多結晶ダイヤモンドが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-292397号公報

【特許文献2】国際公開第2009/099130号

50

【特許文献 3】特開平 9 - 1 4 2 9 3 3 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 5 - 2 3 9 4 7 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来、ダイヤモンドの硬さを活かした切削工具、耐摩工具等が開発されている。特許文献 1 および 2 に開示される多結晶ダイヤモンドは、焼結助剤（たとえばコバルト）等を含わず、ダイヤモンドの純度が高い。特許文献 1 によれば、かかる多結晶ダイヤモンドは、単結晶ダイヤモンドに匹敵する硬さを示し、さらに単結晶ダイヤモンドに比し、劈開し難いとされている。

10

【0006】

他方、特許文献 3 および 4 では、焼結助剤の検討がなされている。これらの文献では、特定の焼結助剤（金属炭化物、金属酸化物等）を用いることにより、多結晶ダイヤモンドの耐摩耗性等が向上するとされている。

【0007】

しかし、たとえば掘削用ビット等の掘削工具、スクライピングホイール等の耐摩工具といった、加工時に、工具刃先に衝撃、振動が加わる用途では、特に耐欠損性の向上が望まれている。

【0008】

そこで本開示では、耐欠損性が向上した複合多結晶体の提供を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様に係る複合多結晶体は、複数のダイヤモンド粒子を含む多結晶ダイヤモンド相と、非ダイヤモンド炭素により構成されている非ダイヤモンド相と、を含む。非ダイヤモンド相は、多結晶ダイヤモンド相中に分散している。非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、1 0 0 0 n m 以下である。

【0010】

本発明の一態様に係る複合多結晶体の製造方法は、以下の工程を備える。非ダイヤモンド炭素を準備する。圧力を P [G P a]、温度を T [] とするとき、下記式 (I) ~ (I V) :

30

$$P = 0.0067T + 1 \quad \dots (I)$$

$$P = 0.0035T - 0.3462 \quad \dots (II)$$

$$0 < T < 2700 \quad \dots (III)$$

$$0 < P < 13 \quad \dots (IV)$$

をすべて満たす条件の下で、非ダイヤモンド炭素を、焼結圧力まで加圧すると共に、焼結温度まで加熱する。焼結圧力は、9 G P a 以上 1 3 G P a 以下であり、焼結温度は、1 8 0 0 以上 2 7 0 0 以下である。さらに、非ダイヤモンド炭素を、焼結圧力および焼結温度で保持することにより、該非ダイヤモンド炭素の一部を多結晶ダイヤモンドに変換すると共に、該非ダイヤモンド炭素および該多結晶ダイヤモンドを焼結し、複合多結晶体を製造する。

40

【発明の効果】

【0011】

上記によれば、耐欠損性が向上した複合多結晶体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】本発明の一実施形態に係る複合多結晶体の組織を示す模式図である。

【図 2】参考形態に係る複合多結晶体の組織を示す模式図である。

【図 3】本発明の一実施形態に係る複合多結晶体の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図 4】加圧加熱工程の条件を説明する図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0013】

〔本発明の実施形態の説明〕

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

〔1〕本発明の一態様に係る複合多結晶体は、複数のダイヤモンド粒子を含む多結晶ダイヤモンド相と、非ダイヤモンド炭素により構成されている非ダイヤモンド相と、を含む。非ダイヤモンド相は、多結晶ダイヤモンド相中に分散している。非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下である。

【0014】

上記の複合多結晶体は、単一相の多結晶ではなく、多結晶ダイヤモンド相と非ダイヤモンド相とを含む複合多結晶（複合多結晶ダイヤモンド）である。非ダイヤモンド相は、たとえばグラファイト（黒鉛）、アモルファスカーボン（非晶質炭素）等の非ダイヤモンド炭素により構成されている。非ダイヤモンド相は、投影面積円相当径の平均値が1000nm以下の微粒状の相であり、多結晶ダイヤモンド相中に分散している。

【0015】

かかる組織を有する複合多結晶体では、耐欠損性が向上する。現時点ではメカニズムの詳細は明らかではないが、組織中に、微細に分散した非ダイヤモンド相が衝撃、応力を緩和していると推測される。しかし非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値が1000nmを超えると、組織内において相対的に強度が低い非ダイヤモンド相が破壊の起点となりやすくなるため、耐欠損性がかえって低下することになる。

【0016】

さらに上記の複合多結晶体は、焼結助剤、結合材に由来する金属成分を実質的に含有しない複合多結晶ダイヤモンドであり得る。焼結助剤等に由来する金属成分が多結晶ダイヤモンド組織内に存在すると、金属成分の熱膨張に起因して耐欠損性が低下する可能性がある。上記の複合多結晶体は、金属成分を実質的に含有しないため、耐欠損性の向上が期待できる。

【0017】

〔2〕非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、100nm以下であってもよい。これにより耐欠損性の向上が期待できる。

【0018】

〔3〕ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下であってもよい。これにより耐欠損性の向上が期待できる。

【0019】

〔4〕複合多結晶体のヌーブ硬度は、50GPa以上であってもよい。これにより耐摩耗性の向上が期待できる。

【0020】

〔5〕複合多結晶体の製造方法は、以下の工程を備える。非ダイヤモンド炭素を準備する。圧力をP〔GPa〕、温度をT〔 〕とすると、下記式（I）～（IV）：

$$P = 0.0067T + 1 \quad \dots (I)$$

$$P = 0.0035T - 0.3462 \quad \dots (II)$$

$$0 \leq T \leq 2700 \quad \dots (III)$$

$$0 \leq P \leq 13 \quad \dots (IV)$$

をすべて満たす条件の下で、非ダイヤモンド炭素を、焼結圧力まで加圧すると共に、焼結温度まで加熱する。焼結圧力は、9GPa以上13GPa以下であり、焼結温度は、1800以上2700以下である。さらに、非ダイヤモンド炭素を、焼結圧力および焼結温度で保持することにより、該非ダイヤモンド炭素の一部を多結晶ダイヤモンドに変換すると共に、該非ダイヤモンド炭素および該多結晶ダイヤモンドを焼結し、複合多結晶体を製造する。

【0021】

かかる製造方法によれば、上記〔1〕の複合多結晶体を製造することができる。

【 0 0 2 2 】

[本発明の実施形態の詳細]

以下、本発明の一実施形態（以下「本実施形態」とも記す）について詳細に説明する。ただし本発明の実施形態は、以下の説明に限定されるものではない。

【 0 0 2 3 】

< 複合多結晶体 >

図 1 は、本実施形態の複合多結晶体の組織を示す模式図である。図 1 のような結晶組織は、たとえば複合多結晶体を研磨して得られる一表面を、走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）等により観察することで確認できる。

10

【 0 0 2 4 】

図 1 に示されるように、複合多結晶体 10 は、複数のダイヤモンド粒子を含む多結晶ダイヤモンド相 11 と、非ダイヤモンド炭素により構成されている非ダイヤモンド相 12 と、を含む。各相の結晶構造および導電性の差から、SEMによる観察において、多結晶ダイヤモンド相 11 は明視野、非ダイヤモンド相 12 は暗視野として観測される。

【 0 0 2 5 】

本実施形態の複合多結晶体は、実質的に、多結晶ダイヤモンド相および非ダイヤモンド相のみを含むことが望ましい。焼結助剤、結合材等の金属成分を含まないことにより、金属成分の熱膨張がないため、耐欠損性が向上する。ただし本実施形態の複合多結晶体は、製造時に不可避免的に混入する不可避免の不純物を含み得る。そうした不可避免の不純物としては、たとえば原料（出発物質）に吸着していた窒素（N）等が想定される。不可避免の不純物の含有量は、1000ppma（parts per million atomic）未満であることが望ましい。不可避免の不純物の含有量は、たとえば二次イオン質量分析（SIMS：Secondary Ion Mass Spectrometry）等により測定できる。

20

【 0 0 2 6 】

《非ダイヤモンド相》

非ダイヤモンド相 12 は、複合多結晶体に複数含まれている。非ダイヤモンド相 12 は、多結晶ダイヤモンド相 11 中に分散している。

【 0 0 2 7 】

ここで「分散している」とは、図 1 のような断面像において、非ダイヤモンド相がそれぞれ孤立して存在しており、個々の非ダイヤモンド相同土がつながっていない状態を示す。本実施形態では、次の場合、複合多結晶体に含まれる全ての非ダイヤモンド相が「分散している」とみなすものとする。

30

【 0 0 2 8 】

すなわち、複合多結晶体を研磨することにより、清浄な表面を露出させる。当該表面の中から、3箇所を測定位置を無作為に選定する。各測定位置において、縦9μm×横12μmの矩形範囲を10000倍の倍率でそれぞれ観察する。3箇所の矩形範囲の観察において、非ダイヤモンド相同土が繋がった部分が確認できない場合、当該複合多結晶体に含まれる全ての非ダイヤモンド相が分散しているとみなす。

40

【 0 0 2 9 】

本実施形態では、非ダイヤモンド相が分散しているため、耐欠損性が向上する。これに対し、組織内に非ダイヤモンド相同土が繋がった部分が存在すると、かかる部分が破壊の起点となるため、耐欠損性が低下することになる。

【 0 0 3 0 】

非ダイヤモンド相は、非ダイヤモンド炭素により構成されている。「非ダイヤモンド炭素」とは、ダイヤモンド以外の固体炭素を示す。非ダイヤモンド炭素は、たとえばグラファイト、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン、フラーレン、カーボンナノチューブ等であり得る。非ダイヤモンド相を構成する非ダイヤモンド炭素は、好ましくはグラファイトおよびアモルファスカーボンの少なくとも一方である。非ダイヤモンド相は、単結

50

晶、多結晶、アモルファス（非晶質）のうち、一つの形態から構成されていてもよいし、複数の形態から構成されていてもよい。たとえば非ダイヤモンド相は、グラファイトの単結晶とアモルファスカーボンとが凝集した複合形態等であり得る。

【0031】

非ダイヤモンド相は、SEM観察と、X線回折測定とを併用することにより、同定することができる。すなわち非ダイヤモンド相を含む複合多結晶体のX線回折では、ダイヤモンドに由来するピークと、たとえばグラファイトに由来するピークとが観測される。ここで、ダイヤモンドに由来するピークとしては、(111)面、(220)面、(331)面等に由来するピークが考えられる。またグラファイトに由来するピークとしては、(002)面、(004)面等に由来するピークが考えられる。

10

【0032】

上記に加え、たとえば顕微ラマン分光装置によるラマン散乱スペクトル測定をさらに併用して、非ダイヤモンド相の同定を行うこともできる。

【0033】

（非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値）

非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下である。本明細書の投影面積円相当径は、図1のような断面像において、粒子状物質の2次元投影像と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。非ダイヤモンド相（および後述のダイヤモンド粒子）の投影面積円相当径の測定にあたっては、SEMの観察倍率は、10000倍とし、視野範囲は、縦9μm×横12μmの矩形範囲とする。

20

【0034】

非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、次の(a)～(f)の手順に従って算出できる。なお本明細書において平均値は、特に断りのない限り算術平均値を示すものとする。

【0035】

(a) まず視野内の非ダイヤモンド相の個数を計数する。

(b) 視野（SEM画像）に二値化処理を施し、視野を明視野に由来する画素（多結晶ダイヤモンド相に由来する画素）と、暗視野に由来する画素（非ダイヤモンド相に由来する画素）とに二分する。

(c) 暗視野に由来する画素数を計数する。

30

(d) 暗視野の合計画素数に、1画素あたりの面積を乗じることにより、暗視野の合計面積を算出する。

(e) 暗視野の合計面積を、非ダイヤモンド相の個数で除することにより、非ダイヤモンド相1個あたりの平均面積を算出する。

(f) 当該平均面積と等しい面積を有する円の直径を求める。

【0036】

本実施形態の非ダイヤモンド相は、投影面積円相当径の平均値が1000nm以下の微粒状の相であるため、組織内に複数存在していても、組織全体の強度に及ぼす影響は小さいと考えられる。さらに微細に分散している非ダイヤモンド相は、衝撃を緩和する緩衝物質として機能すると考えられる。なお複数の非ダイヤモンド相は、投影面積円相当径が、それぞれ1000nm以下であることが望ましい。

40

【0037】

耐久損性を向上させるとの観点から、非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は小さいほど好ましい。非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、300nm以下であってもよいし、100nm以下であってもよいし、80nm以下であってもよいし、60nm以下であってもよい。耐摩耗性の観点から、非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、10nm以上であってもよい。

【0038】

（面積比率）

複合多結晶体を研磨して得られる一表面において、該一表面の面積に対する非ダイヤモ

50

ンド相の面積の比率（以下「面積比率」と記す場合がある）は、好ましくは 0.5% 以上 30% 以下である。面積比率を測定する際の SEM の観察条件（倍率、視野範囲）は、投影面積円相当径の説明において示した条件を用いることができる。

【0039】

非ダイヤモンド相の面積は、暗視野の合計面積として求められる。前述の投影面積円相当径の測定手順（b）～（d）により、暗視野の合計面積を求めることができる。そして暗視野の合計面積を、視野全体の面積で除することにより、非ダイヤモンド相の面積比率を算出できる。

【0040】

非ダイヤモンド相の面積比率が 0.5% 以上であることにより、耐欠損性の向上が期待できる。面積比率は、より好ましくは 1% 以上である。また面積比率が 30% 以下であることにより、耐摩耗性の向上が期待できる。面積比率は、より好ましくは 26% 以下であり、よりいっそう好ましくは 20% 以下である。

【0041】

《多結晶ダイヤモンド相》

図 1 に示すように、多結晶ダイヤモンド相 11 は、複合多結晶体 10 の主相を構成している。前述のように本実施形態では、非ダイヤモンド相 12 が分散し、孤立している。換言すれば、主相である多結晶ダイヤモンド相 11 は連続している。図 1 では、複合多結晶体を研磨して得られる一表面が示されている。本実施形態では、当該一表面において、多結晶ダイヤモンド相が連続している場合、多結晶ダイヤモンド相は三次元的に連続しているとみなすものとする。多結晶ダイヤモンド相が三次元的に連続することにより、耐摩耗性の向上が期待できる。

【0042】

多結晶ダイヤモンド相は、複数のダイヤモンド粒子を含む。ダイヤモンド粒子は、単一の単結晶ダイヤモンドである。単結晶ダイヤモンドは、好ましくは立方晶ダイヤモンドである。単結晶ダイヤモンドは、六方晶ダイヤモンドであってもよい。多結晶ダイヤモンド相を構成する個々のダイヤモンド粒子の存在は、SEM 像においてコントラストを調整することにより確認できる。

【0043】

（ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値）

ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、好ましくは 1000 nm 以下である。ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、次の（g）～（l）の手順に従って測定できる。

【0044】

（g）SEM 画像においてコントラストを調整することにより、個々のダイヤモンド粒子を互いに識別できる、すなわち粒界が見分けられる状態とする。

（h）視野内のダイヤモンド粒子の個数を計数する。

（i）前述のように、画像に二値化処理を施し、明視野に由来する画素を計数する。

（j）明視野の合計画素数に、1 画素あたりの面積を乗じることにより、明視野の合計面積を算出する。

（k）明視野の合計面積を、ダイヤモンド粒子の個数で除することにより、ダイヤモンド粒子 1 個あたりの平均面積を算出する。

（l）当該平均面積と等しい面積を有する円の直径を求める。

【0045】

ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値が小さいほど、耐欠損性の向上が期待できる。複数のダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、500 nm 以下であってもよいし、300 nm 以下であってもよいし、150 nm 以下であってもよいし、80 nm 以下であってもよいし、60 nm 以下であってもよい。耐摩耗性の観点から、ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、10 nm 以上であることが好ましい。ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、30 nm 以上であってもよい。

【 0 0 4 6 】

《ヌーブ硬度》

本実施形態の複合多結晶体のヌーブ硬度は、好ましくは50 GPa以上である。ヌーブ硬度が高いほど、複合多結晶体の耐摩耗性が向上する傾向にある。ヌーブ硬度は、より好ましくは60 GPa以上であり、よりいっそう好ましくは70 GPa以上であり、最も好ましくは100 GPa以上である。ヌーブ硬度の上限は特に限定されない。ヌーブ硬度は、たとえば110 GPa以下であってもよい。

【 0 0 4 7 】

ヌーブ硬度は、「JIS Z 2251:2009 ニーブ硬さ試験 - 測定方法」に準拠した方法で測定するものとする。ヌーブ硬度の測定には、一般的な微小硬さ試験機を用いることができる。測定環境は、室温（たとえば23 ± 5 程度）でよい。圧子には、ヌーブ型圧子（形状がひし形四角錐であるもの）を用いる。圧子の材質は、単結晶ダイヤモンドであることが望ましい。試験力（荷重）は、4.9 N（0.5 kgf）とする。試験力の保持時間は、10秒とする。圧子の接近速度は、60 μm/sとする。

10

【 0 0 4 8 】

《複合多結晶体の用途》

本実施形態の複合多結晶体は、優れた耐欠損性を示す。ゆえに当該複合多結晶体は、衝撃、振動に対する耐性が求められる用途、たとえば掘削用ビット等の掘削工具、ならびにドリル、エンドミル、旋削加工用刃先交換チップおよび旋削バイト等の切削工具に好適である。耐摩耗性を活かして、ダイス、スクライバー、スクライピングホイール、ドレッサー等の耐摩工具に用いてもよい。あるいは、研削砥石等の研削工具に用いることもできる。すなわち、本実施形態の別の形態は、上記の複合多結晶体を備える、掘削工具、切削工具、耐摩工具もしくは研削工具であり得る。

20

【 0 0 4 9 】

< 複合多結晶体の製造方法 >

本実施形態の複合多結晶体（複合多結晶ダイヤモンド）は、典型的には以下の製造方法によって製造される。

【 0 0 5 0 】

図3は、本実施形態の複合多結晶体の製造方法の概略を示すフローチャートである。当該製造方法は、準備工程（S01）と、加圧加熱工程（S02）と、変換焼結工程（S03）とを備える。各工程はこの順に実行される。以下、各工程を説明する。

30

【 0 0 5 1 】

《準備工程（S01）》

準備工程では、非ダイヤモンド炭素が準備される。複合多結晶体の原料（出発物質）としての非ダイヤモンド炭素は、たとえばグラファイト、グラッシーカーボン、アモルファスカーボン（たとえばカーボンブラック等）、フラーレン（たとえばC₆₀等）、カーボンナノチューブ等であり得る。原料としての非ダイヤモンド炭素は、望ましくはグラファイトである。グラファイトを用いることにより、複合多結晶体の品質および純度の向上が期待できる。グラファイトの純度は、好ましくは99質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは99.5質量%以上100質量%以下である。

40

【 0 0 5 2 】

原料としての非ダイヤモンド炭素は、粉末であってもよいし、成形体であってもよい。原料としての非ダイヤモンド炭素は、好ましくはグラファイト粒子から構成される成形体（以下「グラファイト成形体」とも記す）である。かかるグラファイト成形体を用いることにより、緻密な複合多結晶体が生成されやすい傾向にある。グラファイト粒子の平均粒径は、好ましくは10 nm以上5000 nm以下であり、より好ましくは10 nm以上1000 nm以下である。ここでの「平均粒径」は、レーザ回折・散乱法によって測定される体積基準の粒度分布において、累計50%での粒径（「d50」、「メジアン径」とも称される）を示すものとする。

【 0 0 5 3 】

50

グラファイト成形体は、たとえばグラファイト粒子の粉末を型押し成形することにより、製造できる。成形体の形状は、等方的に圧力が加わりやすい形状であることが望ましい。成形体の形状は、たとえば円柱状、立方体状、球状等である。グラファイト成形体の密度は、 $1.80 \sim 1.90 \text{ g / cm}^3$ 程度に調整するとよい。

【0054】

《加圧加熱工程（S02）》

以降の工程には、 1800 以上の高温状態および 9 GPa 以上の高压状態を発生させることができる、高温高压発生装置を用いる。高温高压発生装置には、たとえばベルト型、キュービック型、分割球型等の型がある。上記の高温高压状態を発生させることができる限り、いずれの型の装置を用いてもよい。

10

【0055】

加圧加熱工程では、特定条件の下で、焼結圧力まで加圧する共に、焼結温度まで加熱する。

【0056】

処理にあたり、非ダイヤモンド炭素は、高融点金属により構成されるカプセルに封入される。高融点金属は、たとえばタンタル（Ta）、モリブデン（Mo）、白金（Pt）、レニウム（Re）等である。高温高压装置の試料室に当該カプセルを配置し、加圧および加熱を行う。本実施形態では、圧力を P [GPa]、温度を T [] とするとき、下記式（I）～（IV）：

$$\begin{aligned} P &= 0.0067T + 1 && \cdots (I) \\ P &= 0.0035T - 0.3462 && \cdots (II) \\ 0 & \leq T \leq 2700 && \cdots (III) \\ 0 & \leq P \leq 13 && \cdots (IV) \end{aligned}$$

20

をすべて満たす条件の下で、目的の焼結圧力および焼結温度まで、加圧および加熱を行う。

【0057】

図4は、加圧加熱工程の条件を説明する図である。図4のグラフにおいて、縦軸は圧力 [GPa] を示し、横軸は温度 [] を示す。グラフ中の領域Aは、上記式（I）～（IV）をすべて満たす領域である。

【0058】

加圧および加熱中に、 P および T が、上記式（I）を満たさない（すなわち「 $P > 0.0067T + 1$ 」である）領域に出ると、非ダイヤモンド炭素からダイヤモンドへの相転移が、原子拡散を伴わないマルテンサイト型の相転移を主として進行する。その結果、生成された複合多結晶体では、非ダイヤモンド相の形状が不均一となり、かつ非ダイヤモンド相の分散状態も悪くなる。

30

【0059】

また加圧および加熱中に、 P および T が、上記式（II）を満たさない（すなわち「 $P < 0.0035T - 0.3462$ 」である）領域に出ると、グラファイト相が安定になるため、非ダイヤモンド炭素からダイヤモンドへの変換効率が低下する。その結果、生成された複合多結晶体では、粗大な非ダイヤモンド相が形成され、非ダイヤモンド相の分散状態も悪くなる。

40

【0060】

図2は、参考形態に係る複合多結晶体の組織を示す模式図である。図2に示される複合多結晶体20は、上記のように加熱および加圧中、 P および T が領域Aの外に出る条件で製造されている。複合多結晶体20では、粗大な非ダイヤモンド相22、複数の非ダイヤモンド相が凝集してつながった非ダイヤモンド相23が存在する。また多結晶ダイヤモンド相21中における非ダイヤモンド相の分散状態も均一でない。こうした組織では、非ダイヤモンド相22、23が破壊の起点となりやすく、欠損が生じやすいと考えられる。

【0061】

《変換焼結工程（S03）》

50

変換焼結工程では、焼結圧力および焼結温度で保持することにより、非ダイヤモンド炭素の一部を多結晶ダイヤモンドに変換すると共に、該非ダイヤモンド炭素および該多結晶ダイヤモンドを焼結し、複合多結晶体を製造する。

【0062】

本実施形態において焼結圧力は、9 GPa以上13 GPa以下であり、焼結温度は、1800以上2700以下である。かかる条件で変換、焼結することにより、効率良く多結晶ダイヤモンド相を生成することができる。

【0063】

変換効率の観点から、焼結圧力は10 GPa以上であってもよいし、12 GPa以下であってもよい。また焼結温度は1900以上であってもよいし、2200以上であってもよい。焼結温度は2600以下であってもよいし、2400以下であってもよい。

10

【0064】

焼結圧力および焼結温度における保持時間は、たとえば5分以上2時間以下程度であり、好ましくは10分以上1時間以下程度であり、より好ましくは10分以上30分以下程度である。

【0065】

以上の工程を実行することにより、本実施形態の複合多結晶体を製造することができる。

【実施例】

20

【0066】

以下、実施例を用いて本実施形態を説明するが、本実施形態は以下の例に限定されるものではない。

【0067】

＜複合多結晶体の製造＞

以下のようにして、試料No. 1～6に係る複合多結晶体（複合多結晶ダイヤモンド）を製造した。ここでは、試料No. 1～4が実施例に相当し、No. 5および6が比較例に相当する。

【0068】

《試料No. 1》

30

1. 準備工程（S01）

粒径範囲が100～3000 nmであるグラファイト粒子の粉末を、型押し成形することにより、グラファイト成形体（密度：1.85 g/cm³、純度：99.5質量%）を製造した。こうして出発物質である非ダイヤモンド炭素が準備された。

【0069】

2. 加圧加熱工程（S02）

グラファイト成形体を高融点金属製のカプセルに入れ、該カプセルを高温高压装置の試料室に配置した。図4中の領域Aに属する条件の下で、9 GPaまで加圧し、2600まで加熱した。

【0070】

40

3. 変換焼結工程（S03）

9 GPa（焼結圧力）および2600（焼結温度）で20分間保持することにより、非ダイヤモンド炭素の一部を多結晶ダイヤモンドに変換すると共に、非ダイヤモンド炭素および多結晶ダイヤモンドを焼結した。以上より、試料No. 1に係る複合多結晶体を製造した。

【0071】

《試料No. 2～4》

加圧加熱工程において図4の領域A内の条件の下で、表1の変換焼結工程の欄に示す焼結圧力および焼結温度まで、加圧および加熱を行い、変換焼結工程において当該焼結圧力および焼結温度を保持することにより、複合多結晶体を製造することを除いては、試料N

50

0.1と同様にして、試料No. 2～4を製造した。

【0072】

【表1】

No.	製造方法				複合多結晶体				切削工具	
	準備工程 原料(出発物質)	加圧加熱工程		変換焼結工程		多結晶ダイヤモンド相 ダイヤモンド粒子 円相当径 (平均値) nm	非ダイヤモンド相			
		圧力 P	温度 T	焼結 圧力 GPa	焼結 温度 ℃		面積 比率 %	円相当径 (平均値) nm		
非ダイヤモンド炭素	GPa	℃	GPa	℃	%	nm	GPa			
1	グラファイト成形体	図4中の領域A内		9	2600	300	26	800	65-75	欠損なし
2	グラファイト成形体	図4中の領域A内		12	2400	150	1	60	100-110	欠損なし
3	グラファイト成形体	図4中の領域A内		13	1900	60	30	80	55-65	欠損なし
4	グラファイト成形体	図4中の領域A内		10	2200	80	20	300	70-80	欠損なし
5	グラファイト成形体	図4中の領域A外 (領域Aの上側)		10	2200	83	21	1400	45-80	欠損あり (切削長=3km)
6	グラファイト成形体	図4中の領域A外 (領域Aの下側)		10	2200	85	23	1900	45-80	欠損あり (切削長=2km)

【0073】

《試料No. 5》

加圧加熱工程において、10GPa（焼結圧力）まで加圧し、1000（焼結温度）

10

20

30

40

50

まで加熱した。変換焼結工程において当該焼結圧力および焼結温度を保持することにより、複合多結晶体を製造することを除いては、試料 No. 1 と同様に、試料 No. 5 を製造した。

【0074】

試料 No. 5 は、上記式 (I) 「 $P = 0.0067T + 1$ 」を満たさない条件で、加圧加熱工程が実行された例に相当する。図 4 中、試料 No. 5 の条件は、領域 A の上側の領域に属する。

【0075】

《試料 No. 6》

加圧加熱工程において、まず 6 GPa まで加圧し、2200 (焼結温度) まで加熱した。その後、10 GPa (焼結圧力) まで加圧した。そして変換焼結工程において、当該焼結圧力および焼結温度を保持することにより、複合多結晶体を製造することを除いては、試料 No. 1 と同様に、試料 No. 6 を製造した。

10

【0076】

試料 No. 6 では、最終的な焼結圧力および焼結温度が領域 A 内ではあるが、加圧および加熱の過程で、圧力および温度が一旦、領域 A 外となっている。すなわち、6 GPa、2200 まで加圧および加熱した際、上記式 (II) 「 $P = 0.0035T - 0.3462$ 」が満たされていない。図 4 中、 $P = 6 \text{ GPa}$ 、 $T = 2200$ の条件は、領域 A の下側に属する。

【0077】

20

< 評価 >

以下のようにして、各試料を評価した。

【0078】

1. 非ダイヤモンド相の面積比率

試料を研磨して、清浄な表面を露出させた。該表面の中で、別々の 3 箇所を SEM で観察し、多結晶ダイヤモンド相 (明視野) と、非ダイヤモンド相 (暗視野) とを確認した。前述の手順に従って、非ダイヤモンド相の面積比率を算出した。結果を表 1 に示す。SEM の条件は以下のように設定した。

【0079】

(SEM 条件)

30

観察倍率：10000 倍

視野範囲：縦 9 μm × 横 12 μm の矩形範囲。

【0080】

2. 投影面積円相当径

前述の手順に従って、非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値、ならびにダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値を算出した。結果を表 1 に示す。表 1 中、投影面積円相当径の平均値は、「円相当径 (平均値)」と略記している。

【0081】

3. ヌーブ硬度

以下の条件で、各試料のヌーブ硬度を測定した。測定は複数回行った。結果を表 1 に示す。表 1 のヌーブ硬度の欄に示す「65 - 75」等の表記は、複数回測定の最小値が 65 GPa であり、最大値が 75 GPa であることを示している。ヌーブ硬度が高いほど、耐磨耗性が良好であると考えられる。

40

【0082】

(ヌーブ硬度測定条件)

圧子：ヌーブ型圧子 (材質：IIa 型ダイヤモンド、形状：ひし形四角錐)

試験力：4.9 N

試験力の保持時間：10 秒

圧子接近速度：60 $\mu\text{m/s}$ 。

【0083】

50

4. 切削試験

各試料を切削加工用チップに加工した。当該切削加工用チップを用いて、以下の条件で切削試験を行い、耐欠損性を評価した。当該切削条件は、工具に衝撃が加わる切削加工を想定したものである。結果を表1に示す。

【0084】

(切削条件)

切削方式：湿式切削

被削材：アルミニウム合金 A 3 9 0 の丸棒 (V 字型の溝を 4 個有するもの)

切削速度：800 m / m i n

切込み量：0.2 mm

送り量：0.1 mm / r e v

切削長：10 km。

10

【0085】

< 結果と考察 >

表1に示されるように、試料 No. 5 および 6 は、非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値が 1000 nm を超えていた。また非ダイヤモンド相の大きさのばらつきも大きく、投影面積円相当径が 100 nm 程度の微小な非ダイヤモンド相と、同径が 4000 ~ 5000 nm 程度の粗大な非ダイヤモンド相とが混在していた。すなわち試料 No. 5 は、投影面積円相当径の範囲が 100 ~ 4000 nm であり、試料 No. 6 は、同径の範囲が 100 ~ 5000 nm であった。さらに粗大な非ダイヤモンド相の中には、複数の非

20

【0086】

切削試験において試料 No. 5 は、切削長が 3 km の時点で、工具刃先が大きく欠損した。また試料 No. 6 も、切削長が 2 km の時点で工具刃先が大きく欠損した。

【0087】

表1に示されるように、試料 No. 1 ~ 4 は、非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値が 1000 nm 以下である。試料 No. 1 ~ 4 の組織観察では、非ダイヤモンド相が、多結晶ダイヤモンド相中に分散していることが確認された。切削試験において、試料 No. 1 ~ 4 は、欠損せずに 10 km 切削できた。すなわち、試料 No. 1 ~ 4 は、試料 No. 5 および 6 に比し、耐欠損性が向上していた。

30

【0088】

試料 No. 1 ~ 4 のヌーブ硬度は 50 GPa 以上であった。また試料 No. 1 ~ 4 では、ヌーブ硬度のばらつき (最大値と最小値との差) が 10 GPa 程度と小さかった。したがって試料 No. 1 ~ 4 は耐摩耗性にも優れると考えられる。

【0089】

試料 No. 1 ~ 4 では、非ダイヤモンド相の面積比率が低いほど、ヌーブ硬度が高くなる傾向が確認された。表1より、本実施形態に従う複合多結晶体のヌーブ硬度は、60 GPa 以上になり得るし、70 GPa 以上になり得るし、100 GPa 以上にもなり得ることが分かる。

【0090】

試料 No. 5 および 6 では、ヌーブ硬度のばらつきが 30 ~ 35 GPa 程度と、試料 No. 1 ~ 4 に比して大きかった。非ダイヤモンド相の分散性が低いためと考えられる。

40

【0091】

以上、本実施形態および実施例について説明したが、上述の実施形態および実施例の構成を適宜組み合わせる、あるいは様々に変形することも当初から予定している。

【0092】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施形態および実施例ではなく特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

50

【符号の説明】

【0093】

10, 20 複合多結晶体

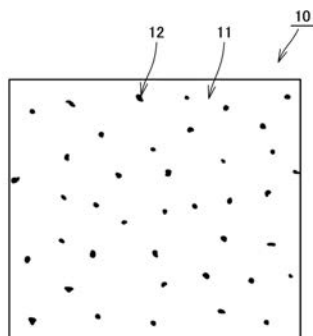
11, 21 多結晶ダイヤモンド相

12, 22, 23 非ダイヤモンド相

A 領域

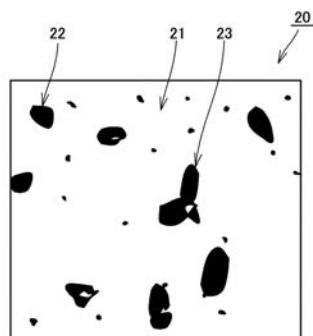
【図1】

図1



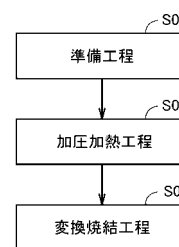
【図2】

図2



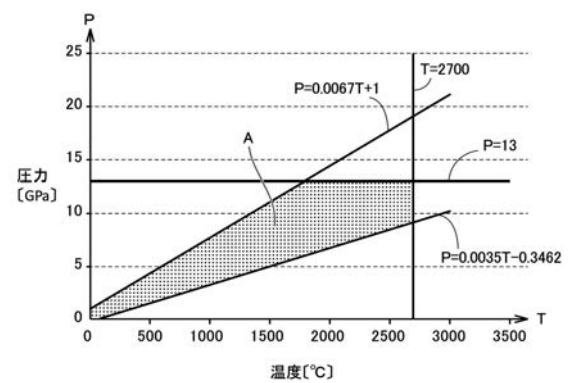
【図3】

図3



【図4】

図4



【手続補正書】

【提出日】平成28年12月16日(2016.12.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のダイヤモンド粒子を含む多結晶ダイヤモンド相と、
 非ダイヤモンド炭素により構成されている非ダイヤモンド相と、を含み、
 前記非ダイヤモンド相は、それぞれが孤立して存在することにより、前記多結晶ダイヤモンド相中に分散しており、

前記非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下である、複合多結晶。

【請求項 2】

前記非ダイヤモンド相の投影面積円相当径の平均値は、100nm以下である、請求項1に記載の複合多結晶。

【請求項 3】

前記ダイヤモンド粒子の投影面積円相当径の平均値は、1000nm以下である、請求項1または請求項2に記載の複合多結晶。

【請求項 4】

ヌーブ硬度が50GPa以上である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の複合多結晶。

【請求項 5】

非ダイヤモンド炭素を準備する工程と、

圧力を P 〔GPa〕、温度を T 〔 〕とすると、下記式(Ⅰ)～(Ⅳ)：

$$P = 0.0067T + 1 \quad \dots (Ⅰ)$$

$$P = 0.0035T - 0.3462 \quad \dots (Ⅱ)$$

$$0 < T < 2700 \quad \dots (Ⅲ)$$

$$0 < P < 13 \quad \dots (Ⅳ)$$

をすべて満たす条件の下で、前記非ダイヤモンド炭素を、焼結圧力まで加圧すると共に、焼結温度まで加熱する工程と、

前記焼結圧力は、9GPa以上13GPa以下であり、前記焼結温度は、1800 以上2700 以下であり、さらに、

前記非ダイヤモンド炭素を、前記焼結圧力および前記焼結温度で保持することにより、前記非ダイヤモンド炭素の一部を多結晶ダイヤモンドに変換すると共に、前記非ダイヤモンド炭素および前記多結晶ダイヤモンドを焼結し、複合多結晶を製造する工程と、を備える、複合多結晶の製造方法。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AA04 AA08 AA11 AB01 AB05 AC02A AC02B AC23A
AC23B AD26 BA01 BA02 BA03 BA04 BB05 BC05 BC34A BC34B
BC35A BC35B BC36A BC36B BC38A BC38B